

## Method for catalytic conversion of a liquid and/or gaseous charge in countercurrent flow and multiphase reactor for its implementation

**Patent number:** FR2664180  
**Publication date:** 1992-01-10  
**Inventor:** PIERRE TRAMBOUZE  
**Applicant:** INST FRANCAIS DU PETROL (FR)  
**Classification:**  
- **international:** B01J8/02; C07C43/02; C10G49/00  
- **european:** B01J8/06; B01J35/02P  
**Application number:** FR19900008526 19900703  
**Priority number(s):** FR19900008526 19900703

[Report a data error here](#)

### Abstract of **FR2664180**

Method for catalytic conversion of a liquid and/or gaseous charge, in countercurrent flow, in which the charge is introduced into a reaction region containing, on a solid support, at least one catalytic element, the said support being in the form of particles of average size from approximately  $5 \times 10^{-3}$  to approximately  $10^{-1}$  metres or in the form of a geometrically regular packing including a plurality of channels of average size from approximately  $5 \times 10^{-3}$  to approximately  $3 \times 10^{-2}$  metres, in which a liquid phase is recovered at the lower end of the reactor and a liquid and/or gaseous phase is collected at the upper end of the reactor, and in which at least one fluid F2 is introduced at at least one point between the said ends. This method is implemented in a reactor including means for circulating, in the reaction region, at least one of the fluid phases present in countercurrent flow with at least one of the other fluid phases present.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 664 180

⑫ N° d'enregistrement national : 90 08526

⑬ Int Cl<sup>5</sup> : B 01 J 8/02; C 07 C 43/02; C 10 G 49/00

⑭

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑮ Date de dépôt : 03.07.90.

⑯ Priorité :

⑰ Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

⑱ Inventeur(s) : Trambouze Pierre.

⑲ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 10.01.92 Bulletin 92/02.

⑳ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

㉑ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

㉒ Titulaire(s) :

㉓ Mandataire :

㉔ Procédé de conversion catalytique d'une charge liquide et/ou gazeuse à contre courant et réacteur multiphasique pour sa mise en œuvre.

㉕ Procédé de conversion catalytique d'une charge liquide et/ou gazeuse, à contre-courant, dans lequel la charge est introduite dans une zone réactionnelle contenant sur un support solide au moins un élément catalytique, ledit support étant sous forme de particule de taille moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $10^{-1}$  mètre ou sous forme d'un garnissage géométriquement régulier comportant une pluralité de canaux de taille moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $3 \times 10^{-2}$  mètre, dans lequel on récupère à l'extrémité inférieure du réacteur une phase liquide et à l'extrémité supérieure une phase liquide et/ou gazeuse et dans lequel on introduit au moins un fluide F2 en au moins un point entre lesdites extrémités. Ce procédé est mis en œuvre dans un réacteur comportant des moyens de mise en circulation, dans la zone réactionnelle, d'au moins une des phases fluides présentes à contre-courant d'au moins l'une des autres phases fluides présentes.

FR 2 664 180 - A1



La présente invention concerne un procédé de conversion catalytique d'une charge liquide et/ou gazeuse dans lequel la conversion met en jeu un catalyseur en lit fixe résultant du dépôt d'au moins un élément catalytique sur un support solide et un contrecourant entre au moins deux des phases fluides présentes dans le réacteur. L'invention concerne également le réacteur pour la mise en oeuvre du procédé.

Dans la mise en oeuvre de réactions catalytiques, dans un réacteur contenant un lit fixe de catalyseur, avec un contrecourant d'au moins deux phases fluides, dont l'une au moins est un liquide, l'un des problèmes important est le manque de flexibilité de la vitesse d'écoulement des phases fluides et le risque important d'engorgement du réacteur.

Le procédé de la présente invention permet de diminuer largement les risques d'engorgement et autorise une meilleure flexibilité de la vitesse d'écoulement des diverses phases fluides en présence. Ce procédé permet en outre, dans le cas de réactions équilibrées, d'obtenir une conversion supérieure à celle de l'équilibre chimique. Ce procédé permet également, dans le cas de réactions inhibées par un des produits présents dans le réacteur d'augmenter largement la conversion. De plus dans le cas de réactions exothermiques ce procédé permet en outre une meilleure utilisation de la chaleur par recyclage in-situ de celle-ci.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé de conversion catalytique, d'une charge liquide et/ou gazeuse, dans lequel :

- on introduit ladite charge, préalablement portée à une température T1, dans une zone réactionnelle, sensiblement verticale, contenant sur un support solide au moins un élément catalytique,

- on récupère, à proximité de l'extrémité supérieure de ladite zone réactionnelle, une phase gazeuse et/ou liquide,

- on récupère, à proximité de l'extrémité inférieure de ladite zone réactionnelle, une phase liquide,

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on introduit, en au moins un point situé entre les extrémités de ladite zone réactionnelle, au moins un fluide F2 préalablement porté à une température T2, en ce que le ou les éléments catalytiques sont supportés par des particules

solides de taille moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $10^{-1}$  mètre, de préférence d'environ  $2 \times 10^{-2}$  à environ  $5 \times 10^{-2}$  mètre, sur lesquelles la ou les phases catalytiques ont été déposées ou par un garnissage géométriquement régulier comportant une pluralité de canaux de taille moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $3 \times 10^{-2}$  mètre, de préférence d'environ  $10^{-2}$  à environ  $2 \times 10^{-2}$  mètre, sur lequel la ou les phases catalytiques ont été déposées, en ce que dans la zone réactionnelle on fait circuler au moins l'une des phases fluides présentes à contre-courant d'au moins l'une des autres phases fluides présentes et en ce que au moins l'une des phases récupérées comprend au moins un produit résultant de la conversion de ladite charge.

Le plus souvent la charge est introduite à proximité de l'une des extrémités de ladite zone réactionnelle.

Dans une forme particulière de réalisation du procédé de conversion d'une charge selon la présente invention on introduit en outre, à proximité de l'extrémité inférieure de la zone réactionnelle, une phase gazeuse et/ou une phase liquide, ladite phase ayant une densité inférieure à celle de la charge. Cette phase gazeuse ou liquide est le plus souvent une phase participant à la réaction de conversion envisagée et par exemple cette phase peut être une phase permettant un transfert de chaleur et/ou de masse avec la charge. A titre d'exemple non limitatif on peut citer le cas où la conversion de la charge nécessite la présence d'un co-réactif qui peut être introduit, au moins en partie sous forme gazeuse et/ou liquide à proximité de l'extrémité inférieure du réacteur, comme cela est par exemple le cas pour la réalisation de réactions entraînant un changement de l'état d'oxydation d'au moins un constituant de la charge (réduction, oxydation ou hydrogénation d'au moins l'un des constituants de la charge).

Dans une forme avantageuse de mise en oeuvre du procédé le fluide F2 comprend au moins un fluide choisi dans le groupe formé par les fluides capables d'extraire au moins une partie de la charge et donc de participer à un transfert de matière. Ce fluide est introduit le plus souvent à proximité de l'une des extrémités de la zone réactionnelle sous forme liquide. Dans le cas d'une réaction globalement exothermique ce fluide, dont l'une des fonctions sera de maintenir la température dans la zone de réaction dans des limites préalablement choisies, sera introduit à une température T2 inférieure ou égale à T1. La quantité de fluide introduite est fonction des divers paramètres de la réaction de conversion que l'on veut réaliser et est habituellement choisie de manière à pouvoir utiliser au mieux les calories produites par la réaction. Cette

réalisation permet, en particulier dans le cas de réactions faiblement exothermiques, d'obtenir une meilleure conversion de la charge en comparaison de celle que l'on aurait dans le cas de la réalisation de la même réaction à co-courant.

- 5 Dans le cas d'une réaction équilibrée globalement endothermique ce fluide sera introduit à une température T2 supérieure à T1. La quantité de fluide introduite est fonction des divers paramètres de la réaction de conversion que l'on veut réaliser et est habituellement choisie de manière à pouvoir apporter les calories nécessaires à la réaction. Dans le cas de réactions équilibrées exothermiques ou endothermiques le procédé de la présente invention est
- 10 particulièrement performant puisqu'il permet de façon efficace de déplacer l'équilibre tout en jouant sur la température de mise en oeuvre de la réaction et ainsi d'obtenir une conversion spécifique par unité de masse du catalyseur plus élevée.

- 15 Une autre mise en oeuvre de réaction, dans laquelle le procédé de l'invention est particulièrement efficace, est le cas d'une réaction catalytique dans laquelle l'un des constituants de la charge à convertir, ou l'un des produits présents ou l'un des produits formés, est un inhibiteur de la réaction ou de l'activité du catalyseur. A titre d'exemple d'un tel cas on peut citer la réaction d'hydrogénation de composés aromatiques contenus dans une charge d'hydrocarbures qui contient également du soufre ou de l'azote, par exemple sous forme de
- 20 composés sulfurés ou azotés. Ces composés sulfurés ou azotés sont des poisons du catalyseur classique habituellement employé dans ce type de réaction. Cette réaction simultanée d'hydrogénation des aromatiques et l'hydrodésulfuration simultanée de diverses coupes pétrolières devient une nécessité de plus en plus importante pour satisfaire aux nouvelles normes de teneur en aromatiques des produits issus du raffinage. Cela est en
- 25 particulier le cas des nouveaux gazoles. Dans ce cas le procédé de la présente invention permet d'augmenter très sensiblement la productivité du catalyseur en enlevant, au fur et à mesure de sa formation, l'hydrogène sulfuré et/ou de l'ammoniac résultant de la réaction des composés sulfurés et/ou azotés sur l'hydrogène.

- 30 Les particules solides supportant le ou les éléments catalytiques peuvent avoir une forme quelconque mais on préfère habituellement employer des particules solides sous forme d'anneaux, d'extrudés polylobés ou de selles. Les anneaux seront par exemple des anneaux de Raschig et les selles des selles de Berl. Dans le cas d'utilisation de garnissages, géométriquement réguliers, la section des canaux peut avoir une forme quelconque mais sera
- 35 de préférence sensiblement circulaire ou sensiblement ellipsoïdale.

Les charges que l'on peut convertir dans le cadre de la présente invention peuvent être des charges contenant des composés oxygénés, comme cela est par exemple le cas dans la formation d'éther alkylique tertiaire par distillation réactive. Dans cette réaction de formation d'éther la charge peut comprendre un mélange d'isooléfines, d'alcool et d'éther et être introduite sous forme liquide à proximité de l'extrémité inférieure de la zone réactionnelle. On récupère, à proximité de l'extrémité inférieure de la zone réactionnelle, une fraction liquide contenant l'éther formé et à proximité de l'extrémité supérieure de la zone réactionnelle une phase gazeuse contenant des hydrocarbures non transformés. Le fluide F2, sous forme liquide, que l'on introduit entre les extrémités de la zone réactionnelle, peut être de l'alcool seul ou un mélange d'alcool avec une fraction préalablement liquéfiée de la phase gazeuse récupérée à proximité de l'extrémité supérieure de la zone réactionnelle. Dans cette réaction de formation d'éther on peut également introduire séparément en deux points distincts de l'alcool liquide et une fraction préalablement liquéfiée de la phase gazeuse récupérée à proximité de l'extrémité supérieure de la zone réactionnelle. Les charges que l'on peut convertir dans le cadre de la présente invention peuvent être également des charges contenant des composés hydrocarbonés, par exemple une coupe d'hydrocarbures ou une fraction pétrolière comme cela a été décrit ci-avant dans le cas d'une réaction d'hydrogénation de composés aromatiques comportant l'hydrodésulfuration simultanée de la charge.

20

La charge peut être une charge liquide introduite à proximité de l'extrémité supérieure de la zone réactionnelle. Elle peut également être une charge liquide et/ou gazeuse introduite à proximité de l'extrémité inférieure de la zone réactionnelle.

25

Les conversions catalytiques que l'on peut réaliser selon le procédé de l'invention sont très nombreuses. A titre d'exemples, non limitatifs, on peut citer : les réactions d'hydrogénolyse en particulier l'hydrogénolyse des esters, la déshydrogénation des alcools en particulier la formation de composés cétoniques à partir d'alcool secondaires par exemple la formation d'acétone à partir de l'isopropanol, l'alkylation et la transalkylation de composés aromatiques, les réactions d'estérifications et les réactions de transestérifications.

30

La présente invention a également pour objet le réacteur pour la mise en oeuvre du procédé. Ce réacteur comprend :

- une zone réactionnelle, sensiblement verticale, contenant sur un support solide au moins un élément catalytique,

- des moyens d'introduction, de ladite charge dans ledit réacteur,

5

- des moyens de récupération d'une phase liquide et/ou gazeuse, situés au voisinage de l'extrémité supérieure dudit réacteur,

- des moyens de récupération d'une phase liquide, situés au voisinage de l'extrémité inférieure dudit réacteur,

10

ledit réacteur étant caractérisé en ce qu'il comporte, en au moins un point situé entre ses extrémités, au moins un moyen d'introduction d'au moins un fluide F2, en ce qu'il comporte au moins un moyen de mise en circulation, dans la zone réactionnelle, d'au moins l'une des phases fluides présentes à contre-courant d'au moins l'une des autres phases fluides présentes et en ce que le ou les éléments catalytiques sont supportés par des particules solides de taille moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $10^{-1}$  mètre, de préférence d'environ  $2 \times 10^{-2}$  à environ  $5 \times 10^{-2}$  mètre, sur lesquelles la ou les phases catalytiques ont été déposées ou par un garnissage géométriquement régulier comportant une pluralité de canaux de taille moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $3 \times 10^{-2}$  mètre, de préférence d'environ  $10^{-2}$  à environ  $2 \times 10^{-3}$  mètre, sur lequel la ou les phases catalytiques ont été déposées.

15

20

## REVENDEICATIONS

1 - Procédé de conversion catalytique, d'une charge liquide et/ou gazeuse, dans lequel :

5 - on introduit ladite charge, préalablement portée à une température T1, dans une zone réactionnelle, sensiblement verticale, contenant sur un support solide au moins un élément catalytique,

- on récupère, à proximité de l'extrémité supérieure de ladite zone réactionnelle, une phase gazeuse et/ou liquide,

10 - on récupère, à proximité de l'extrémité inférieure de ladite zone réactionnelle, une phase liquide,

15 ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on introduit, en au moins un point situé entre les extrémités de ladite zone réactionnelle, au moins un fluide F2 préalablement porté à une température T2, en ce que le ou les éléments catalytiques sont supportés par des particules solides de taille moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $10^{-1}$  mètre, de préférence d'environ  $2 \times 10^{-2}$  à environ  $5 \times 10^{-2}$  mètre, sur lesquelles la ou les phases catalytiques ont été déposées ou par un garnissage géométriquement régulier comportant une pluralité de canaux de taille moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $3 \times 10^{-2}$  mètre, de préférence d'environ  $10^{-2}$  à environ  $2 \times 10^{-2}$  mètre, sur lequel la ou les phases catalytiques ont été déposées, en ce que dans la zone réactionnelle on fait circuler au moins l'une des phases fluides présentes à contre-courant d'au moins l'une des autres phases fluides présentes et en ce que au moins l'une des phases récupérées comprend au moins un produit résultant de la conversion de ladite charge.

25

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel on introduit en outre à proximité de l'extrémité inférieure de la zone réactionnelle une phase gazeuse et/ou une phase liquide ladite phase ayant une densité inférieure à la densité de la charge.

30 3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le fluide F2 comprend au moins un fluide choisi dans le groupe formé par les fluides capables d'extraire au moins une partie de la charge.



- 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la conversion est une réaction exothermique et le fluide F2 est introduit à une température T2 inférieure ou égale à T1.
- 5 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la conversion est une réaction endothermique et le fluide F2 est introduit à une température T2 supérieure à T1.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le ou les éléments catalytiques sont supportés par des particules solides sous forme d'anneaux, d'extrudés polylobés ou de  
10 selles.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le ou les éléments catalytiques sont supportés par des éléments de garnissages géométriquement réguliers ayant des canaux de section sensiblement circulaire ou sensiblement elliptoïdale.  
15
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la charge est une charge liquide introduite à proximité de l'extrémité supérieure de la zone réactionnelle.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la charge est une charge liquide  
20 et/ou gazeuse introduite à proximité de l'extrémité inférieure de la zone réactionnelle.
- 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la charge est une charge contenant des composés oxygénés.  
25
- 11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la charge est une charge contenant des composés hydrocarbonés.
- 12 - Réacteur pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 11  
30 comprenant :
- une zone réactionnelle, sensiblement verticale, contenant sur un support solide, au moins un élément catalytique,
  - 35 - des moyens d'introduction, de ladite charge dans ledit réacteur,

- des moyens de récupération, d'une phase gazeuse et/ou liquide, situés au voisinage de l'extrémité supérieure dudit réacteur,

5 - des moyens de récupération, d'une phase liquide, situés au voisinage de l'extrémité inférieure dudit réacteur,

10 ledit réacteur étant caractérisé en ce qu'il comporte, en au moins un point situé entre ses extrémités, au moins un moyen d'introduction d'au moins un fluide F2, en ce qu'il comporte au moins un moyen de mise en circulation, dans la zone réactionnelle, d'au moins l'une des phases fluides présentes à contre-courant d'au moins l'une des autres phases fluides  
15 présentes et en ce que le ou les éléments catalytiques sont supportés par des particules solides de taille moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $10^{-1}$  mètre, de préférence d'environ  $2 \times 10^{-2}$  à environ  $5 \times 10^{-2}$  mètre, sur lesquelles la ou les phases catalytiques ont été déposées ou par un garnissage géométriquement régulier comportant une pluralité de canaux de taille  
15 moyenne d'environ  $5 \times 10^{-3}$  à environ  $3 \times 10^{-2}$  mètre, de préférence d'environ  $10^{-2}$  à environ  $2 \times 10^{-2}$  mètre, sur lequel la ou les phases catalytiques ont été déposées.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9008526  
FA 445550

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	US-A-4 133 644 (R.L. HOLLOWAY et al.) * Résumé; fig.; colonne 1, ligne 61 - colonne 2, ligne 7; colonne 2, lignes 39-59; colonne 5, lignes 23-34; colonne 6, lignes 16-31; colonne 8, ligne 1 - colonne 9, ligne 10; colonne 9, lignes 56-60 *	1,6,7, 12
A	----	2,5,9, 11
Y	US-A-4 918 244 (E.C. NELSON et al.) * Résumé; figure 1; colonne 1, lignes 61-68; colonne 2, lignes 38-51; colonne 3, lignes 23-51; colonne 4, lignes 47-55 *	1,6,7, 12
A	----	2,3,5,9 ,10
Y	EP-A-0 218 766 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO) * Résumé; colonne 7, lignes 8-21,30-35; figures 1-12 *	1,6,7, 12
A	US-A-3 124 526 (R.M. BUTLER et al.) * Colonne 1, lignes 9-12; colonne 3, lignes 33-66; colonne 4, lignes 23-28; figure *	1,2,5,6 ,11,12
A	US-A-4 510 336 (D. HEARN) * Résumé; figure; colonne 5, lignes 3-40; colonne 7, ligne 41 - colonne 8, ligne 15 *	1,4,6,7 ,8,10, 12
	----- -/-	
Date d'achèvement de la recherche 14-03-1991		Examinateur SIEM T.D.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9008526  
FA 445550

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 192 314 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Résumé; page 9, lignes 11-21; figures 1-5 * -----	1,6
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES, (Int. CL5)
Date d'achèvement de la recherche 14-03-1991		Examinateur SIEM T.D.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		